

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07C 19/08, 17/087, 17/20	A1	(11) 国際公開番号 WO99/48849 (43) 国際公開日 1999年9月30日(30.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00537 (22) 国際出願日 1999年2月5日(05.02.99) (30) 優先権データ 特願平10/73626 1998年3月23日(23.03.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.)(JP/JP) 〒530-0015 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山本明典(YAMAMOTO, Akinori)(JP/JP) 柴田典明(SHIBATA, Noriaki)(JP/JP) 中田龍夫(NAKADA, Tatsuo)(JP/JP) 柴沼 俊(SHIBANUMA, Takashi)(JP/JP) 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 逢坂 宏(OSAKA, Hiromu) 〒190-0023 東京都立川市柴崎町2丁目4番11号 FINEビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROPROPANE (54)発明の名称 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法 <p>第1工程 a</p> <p>第2工程 b</p> <p>a ... FIRST STEP b ... SECOND STEP c ... FLUORINATION CATALYST d ... FLUORINATION VESSEL e ... DEHYDROCHLORINATION COLUMN f ... FRACTIONATING COLUMN g ... TO ①</p> (57) Abstract A process for producing 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) which comprises: a first step in which 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (1233zd) is reacted with hydrogen fluoride in a gas phase to mainly obtain 1,3,3,3-tetrafluoropropene (1234ze); and a second step in which the 1,3,3,3-tetrafluoropropene (1234ze) is separated as an ingredient containing no hydrogen chloride from the crude composition obtained in the first step and reacted with hydrogen fluoride in a gas phase to obtain 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa). The process does not necessitate separation of the HFC-245fa from the 1233zd. Thus, HFC-245fa can be economically produced.		

(57)要約

気相で1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 z d) をフッ化水素と反応させて主として1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 z e) を得る第1工程と、次いで、前記第1工程で得られた粗組成物から、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 z e) を塩化水素を含まない成分として分離し、気相でフッ化水素と反応させて1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-2 4 5 f a) を得る第2工程とを有する、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-2 4 5 f a) の製造方法。

HFC-2 4 5 f a と1 2 3 3 z d の分離を必要とせず、経済的にHFC-2 4 5 f a を製造できるプロセスを提供すること。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BH	ブルハナ・ファン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PT	ポルトガル	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国				
DK	デンマーク						

明細書

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法

産業上の利用分野

本発明は、オゾン層を破壊することがなく、HFC発泡剤、冷媒、噴射剤として産業上重要な1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（以下、HFC-245faと称することがある。）の製造方法に関するものである。

従来技術

HFC-245faは、上記した優れた性能からその製造方法の確立が急がれている。

HFC-245faを気相フッ素化により合成する方法として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン（以下、240faと称することがある。）のフッ素化や、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパン（以下、1233zdと称することがある。）のフッ素化等が知られている（特開平9-183740号公報参照）。

発明の目的

本発明者は、これらのHFC-245faの製造方法を検討したところ、HFC-245faと蒸留での分離が困難な成分が存在することを見出した。この分離が困難な化合物を慎重に単離し、NMRで同定したところ、その化合物は1233zdの二つの幾何異性体のうちの（E）体であること、及び、その（E）-1233zdの沸点が20.8℃（実測値）であることが判明した。この沸点とHFC-245faの沸点との差が5.3℃と非常に近接しており、蒸留での分離には高段の精留

塔を必要とすることが明白となったため、この問題を解決すべく検討を行った。

1 2 3 3 z d の幾何異性体のもう一方の異性体である (Z) - 1 2 3 3 z d の沸点は 30 °C 以上であるが、HF と共沸組成を形成するため、やはり分離が困難である。それぞれの沸点を次にまとめて示す。

沸点 (実測値)

2 4 5 f a	15. 5 °C
(E) - 1 2 3 3 z d	20. 8 °C
(Z) - 1 2 3 3 z d	30 °C 以上

この問題を解決する 1 つの方法として、1 2 3 3 z d を含む HFC - 2 4 5 f a を塩素で処理して 1 2 3 3 z d を高沸点化合物に転化した後、蒸留で分離する方法がある (PCT/US 97/05656)。しかし、この場合、除去された 1 2 3 3 z d はロスとなり、また、一部の HFC - 2 4 5 f a も塩素化され、ロスとなるため、好ましくはない。

本発明の目的は、HFC - 2 4 5 f a と 1 2 3 3 z d の分離を必要とせず、経済的に HFC - 2 4 5 f a を製造できるプロセスを提供することにある。

発明の構成

即ち、本発明は、

気相で 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (1 2 3 3 z d) をフッ化水素と反応させて主として 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (以下、1 2 3 4 z e と称することがある。) を得る第 1 工程と、

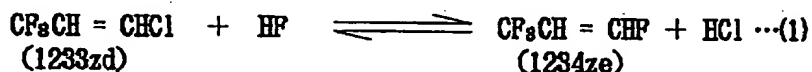
次いで、前記第 1 工程で得られた粗生成物から、1, 3, 3, 3 - テ

トラフルオロプロペン（1 2 3 4 z e）を塩化水素を含まない成分として分離し、気相でフッ化水素と反応させて1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-2 4 5 f a）を得る第2工程とを有する、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-2 4 5 f a）の製造方法（以下、本発明の製造方法と称する。）に係るものである。

本発明の製造方法によれば、相互に分離が困難なHFC-2 4 5 f aと1 2 3 3 z dとの分離を回避でき、これまで不可避であった分離のための塩素化処理に係るロスがない。

本発明者は、上記した従来の問題点を解決すべくHFC-2 4 5 f aの製造方法について鋭意検討したところ、気相反応においては、HFC-2 4 5 f a、1 2 3 4 z eと1 2 3 3 z dの間には、相互に下記の（1）式及び（2）式のような平衡が存在することを見出した。

第1工程：



第2工程：



この2つの式で表される平衡により、目的生成物であるHFC-2 4 5 f aを合成する際、塩化水素（式中、HCl）が存在すれば不可避免的に分離困難な1 2 3 3 z dも存在することになる。

この問題を解決するために、本発明の製造方法では、HFC-2 4 5 f aを製造する最終のフッ素化工程の反応ガス中に、塩化水素及び当該反応条件下において塩化水素を生成する化合物を含まない反応工程を前

記第2工程として設定し、最適化した本発明のプロセスを完成させるに至ったのである。具体的には、最終の第2工程では、原料として分子内に塩素原子を含まない1234zeを用い、反応原料中に塩化水素を含まないように精製した後、供給することにより、1233zdが生成しないプロセスとしたのである。1234zeはまた、沸点が -16°C であり、HFC-245faの分離は容易である。

本発明の製造方法では、最終反応工程の原料として1234zeを採用したが、その他に1, 1, 3, 3-テトラフルオロプロペンを用いても、1233zdを副生しないHFC-245faの製造プロセスを同様に構築できる。

以下、各反応工程について詳細に説明する。

まず、第1工程に供する原料である1233zdは、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン(240fa)を気相フッ素化して得ることができる。1233zdは単独として得てもよいし、フッ化水素との共沸組成として得てもよい。

この反応の方式は固定床、流動床のいずれでも採用できる。

また、フッ素化触媒については限定されず、240faを1233zdにフッ素化させる能力のある触媒であれば、いずれの触媒も採用できる。例えば、水酸化クロム(III)や3フッ化クロム(III)の水和物を熱処理したものをフッ化水素でフッ素化したフッ化酸化クロム、アルミナをフッ化水素でフッ素化したフッ化アルミナやフッ化アルミニウム、Cr、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn及びPbから選ばれる少なくとも1種の元素をフッ素化アルミナや活性炭に担持した担持触媒などである。

また、反応温度、反応圧力や、原料とフッ化水素とのモル比等の反応

条件については、各触媒を用いたときの触媒寿命、生産効率、1233zdの選択率を考慮した上で最適な値をとることができる。

また、気相法での240faのフッ素化の方式については、任意の方法を採用できる。後述する具体的な実施例に見られるように、このフッ素化工程は、例えば240faを原料として実施例1に記載するように反応を行う。この場合、生成物は1233zdの他に、1, 3-ジクロロ-3, 3-ジフルオロプロペンも得られるが、この化合物は分離後、反応器にリサイクルし、再度フッ素化することにより1233zdに導くことができるため、ロスとはならない。

次に、上記の第1工程は、1233zdを原料として、フッ素化により上記の第2工程に供するための1234zeを製造する反応工程である。この反応工程の原料である1233zdは、上記したように240faの気相フッ素化により製造してもよいし、他の製法によってもなんら問題はない。1234zeは単独として得てもよいし、フッ化水素との共沸組成として得てもよい。

このフッ素化反応工程の出口組成には、原料の1233zdと目的生成物である1234zeと共にHFC-245faも含まれる。これは、上述した平衡式(1)、(2)に従って、不可避免的に生成するものである。HFC-245faは本プロセスの最終目的物であるが、上述したように1233zdとの分離が困難であるため、この反応工程において抜き出し、精製することは上述した困難が伴う。

本発明の製造方法では、この分離を省略し、未反応原料の1233zdとの混合物として第1工程の入口へとリサイクルすることができる。即ち、第1工程で得られた粗生成物から1234zeを分離し、1233zdとHFC-245faとを相互に分離せずに第1工程にリサイク

ルするので、第1工程で生成したHFC-245faと1233zdは分離する必要がない。リサイクルされたHFC-245faは平衡式(2)に従い、1234zeへと転化するため、プロセス上のロスとはならない。

さらに、この第1工程の出口組成を精製する蒸留工程は、全生成有機物中の1234zeのみを低沸点成分とし抜き出し、それ以外の有機物である1233zdとHFC-245faとを高沸点成分として分離せず、第1工程入口へとリサイクルすることができる。1233zdとHFC-245faを分離する場合と比較して、低段の蒸留塔で分離することが可能であり、本プロセスのメリットである。

この反応の方式は固定床、流動床のいずれでも採用できる。

また、フッ素化触媒については限定されず、1233zdを1234zeにフッ素化させる能力のある触媒であれば、いずれの触媒も採用できる。例えば、水酸化クロム(III)や3フッ化クロム(III)の水和物を熱処理したものをフッ化水素でフッ素化したフッ化酸化クロム、アルミナをフッ化水素でフッ素化したフッ化アルミナやフッ化アルミニウム、Cr、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn及びPbから選ばれる少なくとも1種の元素をフッ素化アルミナや活性炭に担持した担持触媒などである。

また、反応温度、反応圧力や、原料とフッ化水素とのモル比等の反応条件については、各触媒を用いたときの触媒寿命、生産効率、1234zeの選択率を考慮した上で最適な値をとることができる。

また、気相法での1233zdのフッ素化の方式については、任意の方法を採用できる。後述する具体的な実施例に見られるように、この第1工程は、例えば1233zdを原料として実施例2に記載するように

反応を行う。この場合、生成物は1234ze、1233zdとHFC-245faの3種の化合物が得られるが、目的生成物の1234zeを蒸留で分離後、1233zdとHFC-245faは混合物のまま反応器にリサイクルして導入できる。本プロセスにおいては、1234zeを塩化水素を含まない成分として生成することが重要であるが、実施例2では水洗することにより、塩化水素を除去している。

このように、第2工程へ導入する1234ze中には塩化水素を含まないことが、HFC-245faと分離が困難な1233zdを生成しないために重要な条件であり、本プロセスの特徴の一つである。

1234ze中の塩化水素ガスを除去する方法については、有機物中の塩化水素を除去するための任意の方法を採用することができる。代表的な方法としては、蒸留、水洗、膜分離、抽出蒸留があり、これらを組み合わせて塩化水素を除去しても構わない。

更に、上記の第2工程は、1234zeを原料として、フッ素化により最終目的であるHFC-245faを合成する反応工程である。また、原料である1234zeはフッ化水素との共沸組成として供給してもなんら問題はない。

このフッ素化反応器の出口の有機物組成には、原料の1234zeと最終目的物のHFC-245faとが含まれる。これらの化合物は蒸留で容易に分離でき、未反応の1234zeは第2工程の入口へとリサイクルされるのがよい。

この反応の方式は固定床、流動床のいずれでも採用できる。

また、フッ素化触媒については限定されず、1234zeをHFC-245faにフッ素化させる能力のある触媒であれば、いずれの触媒も採用できる。例えば、水酸化クロム(III)や3フッ化クロム(III)の水

和物を熱処理したものをフッ化水素でフッ素化したフッ化酸化クロム、アルミナをフッ化水素でフッ素化したフッ化アルミナやフッ化アルミニウム、Cr、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn及びPbから選ばれる少なくとも1種の元素をフッ素化アルミナや活性炭に担持した担持触媒などである。

また、反応温度、反応圧力や、原料とフッ化水素とのモル比等の反応条件については、各触媒を用いたときの触媒寿命、生産効率、HFC-245faの選択率を考慮した上で最適な値をとることができる。

また、気相法での1234zeのフッ素化の方式については、任意の方法を採用できる。後述する具体的な実施例に見られるように、この第2工程は、例えば1234zeを原料として実施例3に記載するように反応を行う。この場合、生成物は1234zeとHFC-245faのみであり、蒸留によりそれぞれ容易に分離できる。

図1には、本発明の製造方法を実施する際に使用可能な装置のプラントの一例を示す。

本発明の製造方法において、原料である240faは、四塩化炭素と塩化ビニルとの付加反応により容易に得ることができる（“Journal of Molecular Catalysis”，Vol.77, 51, 1992 及び「工業化学雑誌」、72巻、7号、156、1969年参照）。240faを原料とした1233zdの合成法としては、特開平9-183740号、特開平9-194404号及びUSP5710352号公報の中に記載された方法がある。また、テトラクロロプロペンを原料としたWO97-08117に記載の方法も知られている。

産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、産業上重要なHFC-245faを製造

する最終の第2工程で、原料として分子内に塩素原子を含まない1234zeを用い、反応原料中に塩化水素を含まないように精製した後、供給することにより、1233zdが生成しないプロセスとしたので、相互に分離が困難なHFC-245faと1233zdとの分離を回避でき、これまで不可避であった分離のための塩素化処理に係るロスがなく、また、1234zeに対し、HFC-245faの分離は容易である。なお、第1工程で原料として用いる1233zdは、トリフルオロプロピル基の導入のための医農薬中間体として有用である。

図面の簡単な説明

図1は本発明の製造方法を実施する装置の一例の概略フロー図である。

実施例

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造:

硝酸クロム水溶液からアンモニア水により沈澱させた水酸化クロムを加熱処理して、フッ素化触媒を得た。反応の前に、あらかじめフッ化水素を単独で通じ、触媒をフッ素化した。

内径20mm、長さ700mmの Hastelloy C 製反応管に、上記で調製した触媒20gを充填し、窒素気流下で350℃に昇温した。その後、窒素を止め、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン(240fa)を40cc/min、フッ化水素を200cc/minの流速で導入した。

生成ガスを水洗、乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 z e)	0. 3 %
1, 3-ジクロロ-3, 3-ジフルオロプロペン	1. 6 %
1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 8 z d)	98. 1 %

これを精製して1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを得た。

上記のように得られた1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン20cc/minをフッ化水素200cc/minと同伴させて、上記の反応管と同様な反応管に通じた。反応温度は370℃に設定した。

生成ガスを水洗、乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン	45. 6 %
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245 f a)	2. 7 %
1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン	51. 6 %

この生成ガスを精留し、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを得た。

上記のように得られた1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン20cc/minをフッ化水素200cc/minと同伴させて、上記の反応管と同様な反応管に通じた。反応温度は250℃に設定した。

生成ガスを水洗、乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン	33. 7 %
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	66. 3 %

このように、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンが、分離

しにくい1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンを含まずに生成した。

実施例2

実施例1と同様な方法で得られた1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン20cc/minをフッ化水素300cc/minと同伴させて、実施例1と同様な反応管に通じた。反応温度は350℃に設定した。

生成ガスを水洗、乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

1,3,3,3-テトラフルオロプロペン	47.1%
1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン	7.0%
1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン	45.9%

この生成ガスを精留し、1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを得た。

上記のように得られた1,3,3,3-テトラフルオロプロペン20cc/minをフッ化水素200cc/minと同伴させて、上記の反応管と同様な反応管に通じた。反応温度は230℃に設定した。

生成ガスを水洗、乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

1,3,3,3-テトラフルオロプロペン	19.7%
1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン	80.3%

このように、反応温度を変えても、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンが、分離しにくい1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンを含まずに生成した。

実施例3

実施例 1 と同様な方法で得られた 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン 10 cc/min をフッ化水素 150 cc/min と同伴させて、フッ素化したアルミナを充填した実施例 1 と同様な反応管に通じた。反応温度は 350℃ に設定した。

生成ガスを水洗、乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン	47.3%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	6.0%
1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン	46.7%

この生成ガスを精留し、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを得た。

上記のように得られた 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン 10 cc/min をフッ化水素 100 cc/min と同伴させて、上記の反応管と同様な反応管に通じた。反応温度は 280℃ に設定した。

生成ガスを水洗、乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン	18.8%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	81.2%

このように、触媒としてフッ化アルミナを用いても、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンが、分離しにくい 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを含まずに生成した。

実施例 4

実施例 1 に示した第 1 反応器を 370℃ に設定し、この出口に脱塩酸のためのステンレス製蒸留塔及びステンレス製精留装置を取付け、生成ガスを精留できるようにした。

第1反応器に、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン 20 cc/minとフッ化水素 200 cc/minを導入した。

生成物は蒸留塔に導き、脱塩酸後に精留塔で精留塔上段より 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとHFを抜き出した。

精留塔底部より、高沸点物として未反応の 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、フッ酸、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを第1反応器にリサイクルした。蒸留塔が安定化するのに従い、フッ酸の導入量を減少させ、反応系全体を安定化させた。

この時の第1反応器の出口ガスを一部サンプリングし、水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、下記の組成の混合ガスであることが分かった。

1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン	48.3%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	2.8%
1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン	48.9%

精留塔上段より抜き出したガスを水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの純度は99.6%以上であり、原料である1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンは含まれていなかった。

このように、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンから、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンが純度よく得られることが明らかになった。

実施例 5

実施例1に示した第2反応器を230℃に設定し、この出口にステンレス製精留装置を取付け、生成ガスを精留できるようにした。

第2反応器に 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン 20 cc/m

1 n とフッ化水素 200 cc/min を導入した。生成物は精留塔に導き、精留塔上段より有機物として 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを抜き出し、第 2 反応器へリサイクルした。精留塔中央部より有機物として 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを抜き出し、精留塔底部より過剰のフッ酸を抜き出して第 2 反応器にリサイクルした。蒸留塔が安定化するのに従い、フッ酸の導入量を減少させ、反応系全体を安定化させた。

この時の第 2 反応器の出口ガスを一部サンプリングし、水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、下記の組成の混合ガスであることが分かった。

1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン	17.2%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	82.8%

精留塔中段より抜き出したガスを水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの純度は 99.8% 以上であり、分離困難な 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンは含まれていなかった。

このように、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンから 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンが純度よく得られることが明らかになった。

比較例 1

実施例 4 と同様な装置を用いて、脱塩酸のための SUS 製蒸留塔を用いることなしに SUS 製精留装置を取付け、生成ガスを精留できるようにした。

第 1 反応器に 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパン 20 cc/min とフッ化水素 200 cc/min を導入した。

生成物は精留塔に導き、精留塔上段より1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン及び生成した塩酸を抜き出した。

精留塔中央部より1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、精留塔底部より過剰のフッ酸を反応器にリサイクルした。蒸留塔が安定化するのに従い、フッ酸の導入量を減少させ、反応系全体を安定化させた。

この1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと塩酸の混合物をフッ化水素200cc/minと共に第2反応器に導き、反応させた。

この時の第2反応器の出口ガスを水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、下記の組成の混合ガスであることが分かった。

1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン	15.9%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	77.2%
1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン	6.9%

このように、脱塩酸することなしに最終工程の反応を行うと、分離しづらい1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンが生成することが明らかになった。

請求の範囲

1. 気相で1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンをフッ化水素と反応させて主として1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを得る第1工程と、

次いで、前記第1工程で得られた粗生成物から、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを塩化水素を含まない成分として分離し、気相でフッ化水素と反応させて1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得る第2工程と

を有する、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。

2. 前記第1工程で得られた粗生成物から1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを分離し、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンと1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとを相互に分離せずに前記第1工程にリサイクルする、請求項1に記載した製造方法。

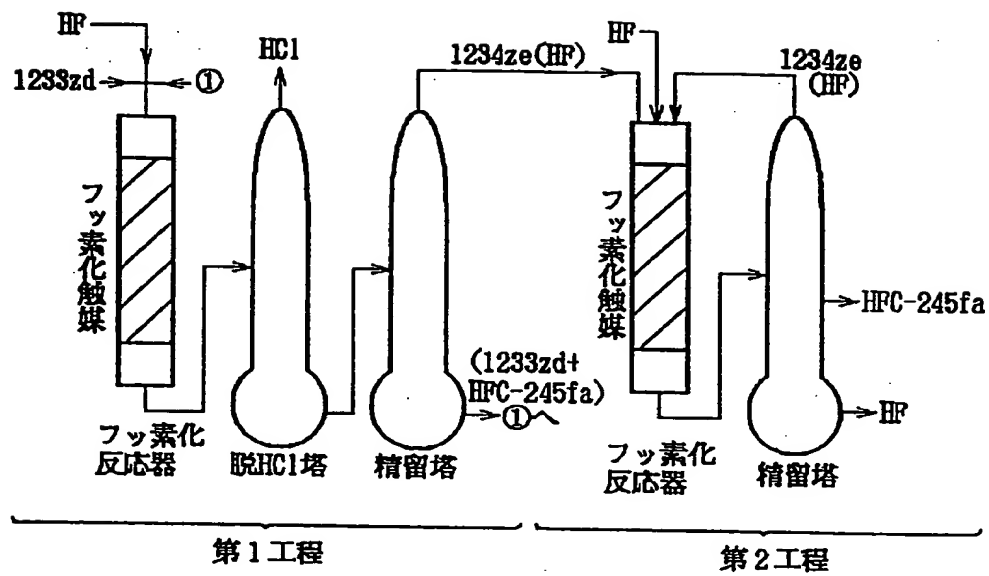
3. 前記第2工程で未反応の1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを未反応のフッ化水素と共に分離した後、前記第2工程にリサイクルする、請求項1又は2に記載した製造方法。

4. 前記第1工程で得られた1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンをフッ化水素との共沸組成とし、前記第2工程の原料として供する、請求項1～3のいずれか1項に記載した製造方法。

5. 気相で1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反応させて1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを得、これを前記第1工程の原料として供する、請求項1～4のいずれか1項に記載した製造方法。

6. 前記 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを
フッ化水素との共沸組成とし、前記第 1 工程の原料として供する、請求
項 5 に記載した製造方法。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/00537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07C19/08, C07C17/087, C07C17/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07C19/08, C07C17/087, C07C17/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-7604, A (Central Glass Co., Ltd.), 13 January, 1998 (13. 01. 98) (Family: none)	1-6
Y	JP, 10-17502, A (Central Glass Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20. 01. 98) (Family: none)	1-6
Y	JP, 9-183740, A (Daikin Industries, Ltd.), 15 July, 1997 (15. 07. 97)	5-6
A	& WO, 97/24307, A1 & EP, 877009, A1	1-4
A	JP, 9-268139, A (Central Glass Co., Ltd.), 14 October, 1997 (14. 10. 97) (Family: none)	1-6
A	US, 5710352, A (Alliedsignal Inc.), 20 January, 1998 (20. 01. 98) & WO, 98/12161, A1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 April, 1999 (16. 04. 99)

Date of mailing of the international search report
27 April, 1999 (27. 04. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/00537

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁶ C07C19/08, C07C17/087, C07C17/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁶ C07C19/08, C07C17/087, C07C17/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-7604, A (セントラル硝子株式会社) 13. 1月. 1998 (13. 01. 98) (ファミリーなし)	1 ~ 6
Y	JP, 10-17502, A (セントラル硝子株式会社) 20. 1月. 1998 (20. 01. 98) (ファミリーなし)	1 ~ 6
Y A	JP, 9-183740, A (ダイキン工業株式会社) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97) &WO, 97/24307, A1 &EP, 877009, A1	5 ~ 6 1 ~ 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 04. 99

国際調査報告の発送日

27.04.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/00537

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-268139, A (セントラル硝子株式会社) 14. 10月. 1997 (14. 10. 97) (ファミリーなし)	1 ~ 6
A	US, 5710352, A (Alliedsignal Inc.) 20. 1月. 1998 (20. 01. 98) &WO, 98/12161. A1	1 ~ 6